

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-242606

(43)Date of publication of application : 02.09.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/004

G03F 7/028

H01L 21/027

(21)Application number : 05-025753

(71)Applicant : HOECHST JAPAN LTD

(22)Date of filing : 15.02.1993

(72)Inventor : KURAUSU YURUGEN SHIBERA

KUDO TAKANORI

MASUDA SEIYA

KINOSHITA YOSHIAKI

SUEHIRO NATSUMI

MUNIRACHIYUNA PADOMANABAN

OKAZAKI HIROSHI

ENDO HAJIME

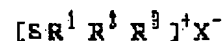
RARUFU DAMERU

## (54) POSITIVE TYPE RADIATION SENSITIVE MIXTURE

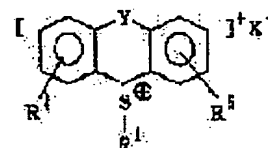
### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the novel mixture which can be developed by aq. alkaline soln., has a stable acid latent image, is for production of semiconductor structure and has high radiation sensitivity in a short wavelength UV region by incorporating a binder which is insoluble in water and is soluble in aq. alkaline soln. and specific compds. into the mixture.

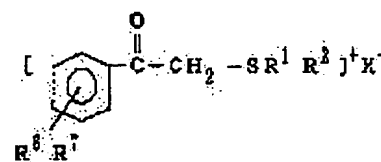
CONSTITUTION: This mixture contains, as essential components, binder a which is insoluble in water and is soluble in aq. alkaline soln., compd. b which has at least one bonds cleavable by an acid, compd. c which generates an acid by radiation and basic sulfonium compd. d. These component a to d are used as the mixtures respectively composed of one or more kinds thereof. The compds. expressed by formula I to formula IV are preferably used as the basic sulfonium compd. among these components. In the formulas, R1 to R3 signify C1 to C18 alkyl, etc.; R4 to R7 denote C1 to C4 alkyl, alkoxy, etc.; Y signifies [CH2]n where n=0 or 1, or 0 or S; X is a basic anion, PKB value of which is -3 to +5.



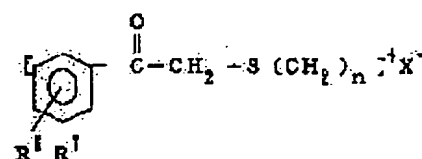
I



II



III



IV

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3300089

[Date of registration]

19.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6-242606

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 9 月 2 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
G03F 7/039	501	
7/004	501	
	503	
7/028		
	7352-4M	H01L 21/30 301 R
	審査請求	未請求 請求項の数 18 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 5-25753	(71) 出願人	000113137 ヘキストジャパン株式会社 東京都港区赤坂 8 丁目 10 番 16 号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 2 月 15 日	(72) 発明者	クラウス、ユルゲン、シベラ 東京都小金井市緑町 5-12-11 アティカ 小金井 201
		(72) 発明者	工 藤 隆 範 埼玉県狭山市北入曽 323-1 ミヤノ第 2 コーポ 203
		(72) 発明者	増 田 誠 也 埼玉県所沢市御幸町 7-6-308
		(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型放射感应性混合物

(57) 【要約】

【目的】 アルカリ水溶液で現像でき、安定した酸潜像を有する、半導体構造製造用の、新規な、短波長 UV 領域において高い放射感应性を有する混合物を提供すること。

【構成】 必須成分として a) 水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶性結合剤、b) 酸により開裂し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、c) 放射により酸を発生する化合物、及び d) 塩基性スルホニウム化合物を含むことを特徴とするポジ型放射感应性混合物。

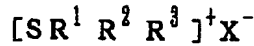
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 必須成分として、

- a) 水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な結合剤、  
 b) 酸により開裂し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、  
 c) 放射により酸を発生する化合物、及び  
 d) 塩基性スルホニウム化合物

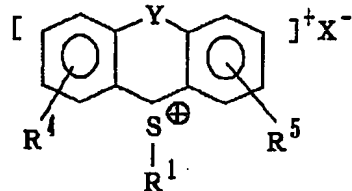
を含むことを特徴とする、ポジ型放射感応性混合物。

【請求項 2】 化合物 b) が酸により開裂し得る C-O-C または C-N-C 結合を少なくとも一つ有する化合物

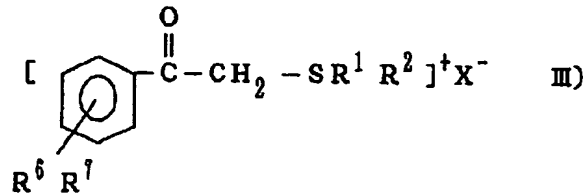


10

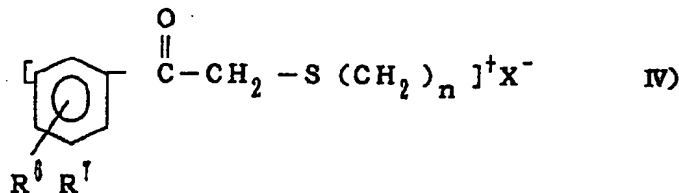
I)



II)



III)



IV)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、アリール、ヘテロアリールを意味するか、あるいはアルキル、アルキルアリール、アリール、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、チオフェノール、フェニルスルホニル、フェニルスルフェニルによりモノ、ジまたはトリ置換されたアリールを意味し、Y は、 $n=0$  または 1 である  $[CH_2]$ 、 $O$  または  $S$  を意味し、 $R^4$ 、 $R^5$  は、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、アルコキシまたはハロゲンを表し、 $R^6$ 、 $R^7$  は  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、アルコキシ、ハロゲンを表し、 $n$  は 5 または 6 であり、X は、 $pK_a$  値が  $-3 \sim +5$  である塩基性陰イオンである。) の化合物であることを特徴とする、請求項 1

【請求項 5】 塩基性スルホニウム化合物 d) が、一般式

である、請求項 1 に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 3】 塩基性スルホニウム化合物の含有量 d が、化合物 c) から理論的に形成され得る酸の最大量に対して 0.01 ~ 2.00 モル当量になることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 4】 塩基性スルホニウム化合物 d) が、一般式 I ~ IV

【化 1】

I ~ IV (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  が、相互に独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、フェニル、ベンジルビフェニル、トリル、キシリル、クロロフェニル、プロモフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、プロピルオキシフェニル、ブチルオキシフェニル、tert.-ブチルオキシフェニル、フェノキシフェニル、チオフェノキシフェニル、またはフェニルスルホニルフェニルを意味し、Y が、 $n=0$  または 1 である  $[CH_2]$ 、 $O$  または  $S$  を意味し、 $R^4$ 、 $R^5$  が  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、メトキシ、エトキシ、塩素または臭素を表し、 $R^6$ 、 $R^7$  が  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、メトキシ、エトキシ、塩素または臭素を表し、 $n$  が  $n=5$  または 6 であり、X が X = 水酸基、

50 OR ( $R = C_1 \sim C_{10}$  アルキル)、(アルコラート)

3

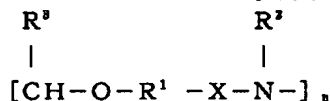
OCOR (R=C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル、アリール、アルキルアリール)、

または

OCOO<sup>-</sup> (カーボネート)

である。) の化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。

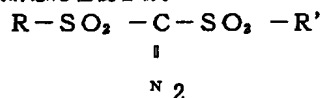
【請求項 6】結合剤 a) が、フェノール性水酸基を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。



(式中、R<sup>1</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキレン基でよく、R<sup>2</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基を意味し、R<sup>3</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル基またはアリール基を意味し、X は基 -COO-、-O-CO- または NH-CO- の一つを意味し、n は 1 を超える整数を意味する。) で表わされることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 10】化合物 b) を 1 ~ 60 重量% の濃度で含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 11】化合物 c) が光分解によりスルホン酸を形成することを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。



(式中、R、R' はアルキル、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリール基を意味する。) のアルファ、アルファ-ビス-スルホニルジアゾメタン誘導体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 15】化合物 c) が、アルファ、アルファ-ビススルホニルメタン誘導体またはフェノール性スルホン酸エステルであることを特徴とする、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 16】化合物 c) が、混合物中に 1 ~ 10 重量% までの濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 17】層支持体および放射感応性層からなる放射感応性記録材料であって、前記放射感応性層が請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の放射感応性混合物からなることを特徴とする記録材料。

【請求項 18】イオン交換クロマトグラフィーによる塩基性および非塩基性スルホニウム化合物の製造方法であって、

a) 交換体樹脂が第四アンモニウム基を有するアンバーリストであること、

b) 交換体樹脂が金属イオンを含まない極性または非極

4

【請求項 7】結合剤 a) がポリビニルフェノール、アルキル置換されたポリビニルフェノールまたはその共重合体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 8】結合剤 a) が、ポリビニルフェノールの他に、さらに他の 1 種類のフェノール性結合剤を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 9】化合物 b) が一般式 V



【請求項 12】化合物 c) として、塩基性スルホニウム塩溶液にスルホン酸を加えることにより生じたスルホニウムスルホン酸塩を用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 13】スルホン酸が、アルキルスルホン酸、部分的にフッ素化された、または全てフッ素化されたアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、ハロゲン、アルキルまたはアルコキシ、ニトロ、シアノまたはハロゲンアルキル基により置換されたアリールスルホン酸であることを特徴とする、請求項 12 に記載のポジ型放射感応性混合物。

【請求項 14】化合物 c) が、一般式 VI



性溶離剤により OH 形に変換されること、及び

30 c) 溶離剤が、水、または極性または非極性有機溶剤であること、

を特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は活性線の照射により感応するレジスト材料に関し、特にポジ型放射感応性混合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】放射感応性混合物はそれ自体公知である。商業的には、特にポジ型混合物が、o-キノンジアジドの他に、ポリ(4-ヒドロキシステレン)またはノボラックの様なアルカリ水溶液に可溶性結合剤を含むレジスト材料として使用されている。しかし、これらの系の放射、特に短波長放射に対する感度および解像力は不十分である。ノボラックは、UV-2 領域 (220 ~ 300 nm) における固有吸収が高いために、遠 (ディープ) UV (220 ~ 300 nm) 用の単層レジスト材料における結合剤としては不適当である。これに対してポリ(ヒドロキシステレン) (PHS) は UV 領域においてより有利な吸収特性を有

し、熱安定性がより高く、ドライエッチング耐性が良いのが特徴である。

【0003】酸に敏感な側基を有する結合剤としてPHSを使用する、UV-2用のポジ型放射感应性混合物は、例えばUSP 4, 491, 628から公知である。また、放射の作用により酸を放出し、次いでその酸が二次反応に触媒作用を及ぼす様な化合物を添加することにより、放射感应性混合物の放射感度が高くなることも知られている。その様な、酸の作用により強酸を形成する化合物としては、例えばジアゾニウム、ホスホニウム塩、スルホニウム塩およびヨードニウム塩、ニトロベンジルエステル、フェノール性メタンスルホネート、ジアゾ化合物およびハロゲン化合物、ビススルホニルメタン化合物、ビススルホニルジアゾメタン化合物がある。

【0004】H. レッセルトらは、「アセタール系遠UVフォトレジストの重要なプロセスパラメータ」[レジスト技術および処理における進歩 IX、アンソニーE. ノベンバー、編集、Proc. SPIE 1672、33~45 (1992)] 中で、PHS共重合体、酸発生化合物およびN, O-アセタール系のオリゴ分子防止剤からなるポジ型放射感应性混合物を記載している。この感光性混合物の問題点は、酸潜像 (latent Saeurebild) の不安定性に対して非常に敏感なことである。酸潜像の不安定性の問題は、化学的増幅の原理により機能する新しいレジスト材料の根本的な問題である。この問題は、専門的な文献中で、例えば「化学的に増幅したレジストの空気により運ばれる化学的汚染物」S. A. マクドナルドら、レジスト技術および処理における進歩 VIII、ヒロシ イトー、編集、Proc. SPIE 1466、2~12 (1991) で十分に考察されている。L. シュレーゲルの研究は、化学的増幅したレジスト材料における拡散の問題を示している (L. シュレーゲルら、Jap. Journ. of Applied Physics Series 5、1991国際マイクロプロセス会議の研究発表、175~180頁)。触媒として作用する酸の平均移動半径は、248 nm用の高解像力レジストにおいては、その解像すべき構

造と同じ大きさである。J. ナカムラは、Jap. Journ. of Applied Physics (第30巻、No. 10、1991年10月、2619~2625頁) で、化学的増幅したレジスト材料における拡散長さおよび拡散定数を調べることでできる方法を記載している。活性エネルギーバリアーが低いために酸潜像の変化に特に敏感に反応する化学的増幅系では、この基本的な物理現象が解像力を制限する。H. レッセルトらにより [レジスト技術および処理における進歩 IX、アンソニーE. ノベンバー、編集、Proc. SPIE 1672、33~45 (1992)] 中に記載されているレジストは、拡散の問題のために、添加剤を使用しない場合、下記の好ましくない特性を有する。

- 1) 解像力は僅かに0.5  $\mu$ mまでである。
- 2) 高解像度は、直線性の好ましくない偏向によってのみ達成し得る。
- 3) 露出寛容度が非常に小さい。
- 4) 露光とその後の露光後焼付けとの間の停止時間安定性が非常に低く、非露光レジスト区域の線幅損失 (スリミング) が著しく大きい。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、アルカリ水溶液で現像でき、安定した酸潜像を有する、半導体構造製造用の、新規な、短波長UV領域において高い放射感应性を有する混合物を提供することである。

【0006】上記目的は、必須成分として、

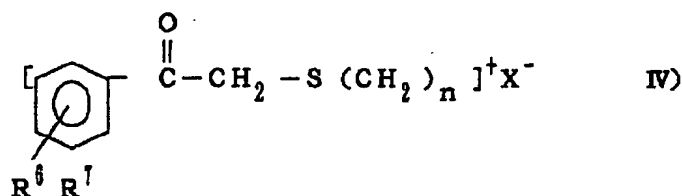
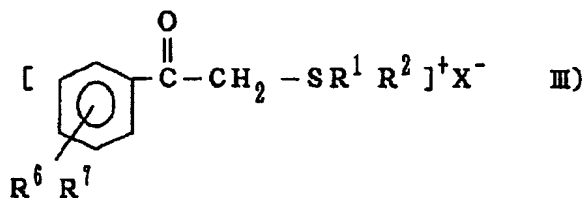
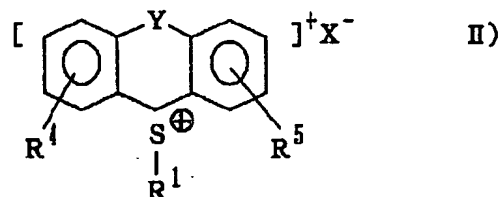
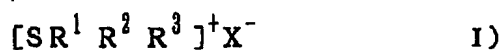
- a) 水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶性結合剤、
  - b) 酸により開裂し得る結合を少なくとも一つ有する化合物、
  - c) 放射により酸を形成する化合物、及び
  - d) 塩基性スルホニウム化合物
- を含む放射感应性混合物により達成される。上記成分a) ~ d) はそれぞれ1種のまたはそれ以上の混合物として用いられる。一般式 I ~ IV)

【0007】

【化2】

7

8



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は、相互に独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  アルキル、アリール、ヘテロアリールを意味するか、あるいはアルキル、アリール、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、チオフェノール、フェニルスルホン、フェニルスルフェニルによりモノ、ジまたはトリ置換されたアリールを意味し、 $\text{Y}$  は、 $n=0$  または  $1$  である  $[\text{CH}_2]$ 、 $\text{O}$  または  $\text{S}$  を意味し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル、アルコキシまたはハロゲンを表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル、アルコキシ、ハロゲンを表し、 $n$  は  $5$  または  $6$  であり、 $\text{X}$  は、 $\text{pK}_a$  値が  $-3 \sim +5$  である塩基性陰イオンである。) の塩基性スルホニウム化合物が好ましく用いられる。

【0008】塩基性スルホニウム化合物の含有量は、化合物 c) から理論的に形成され得る酸の最大量に対して  $0.01 \sim 2.00$  モル当量になる。

【0009】下記の基準を満たすすべてのスルホニウム化合物が適している。

1) レジスト中の溶解性が十分であること

2) 熱安定性が十分であること

3) 塩基性対イオンが十分であること

特に好適な化合物は、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  が、相互に独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、フェニル、ピフェニル、トリル、キシリル、クロロフェニル、ブロモフェニル、メトキシフェニル、エトキ

シフェニル、プロピルオキシフェニル、ブチルオキシフェニル、tert.-ブチルオキシフェニル、フェノキシフェニル、チオフェノキシフェニル、フェニルスルホンフェニルを意味し、 $\text{Y}$  が、 $n=0$  または  $1$  である

$[\text{CH}_2]$ 、 $\text{O}$  または  $\text{S}$  を意味し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  が  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル、メトキシ、エトキシ、塩素または臭素を表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  が  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル、メトキシ、エトキシ、塩素または臭素を表し、 $n$  が  $n=5$  または  $6$  であり、 $\text{X}$  が  $\text{X}=\text{水酸基}$ 、

$\text{X}=\text{OR}$  ( $\text{R}=\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル)、(アルコラート)

$\text{X}=\text{OCOR}$  ( $\text{R}=\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  アルキル、アリール、アルキルアリール)、

40  $\text{X}=\text{OCOO}^-$  (カーボネート)

である一般式 I)~IV) のスルホニウム塩である。

【0010】スルホニウム塩は、専門文献で十分公知であり、光化学重合触媒として技術的に非常に重要である。スルホニウム塩の放射感応性混合物における使用は、例えば USP 4,491,628 号に記載されている。レジスト材料におけるオニウム塩の使用は、クリベロにより Org. Coatings and Appl. Polym. Sci.、48, 65~69 頁 (1985) で概観されている。合成および光化学特性は、クリベロの概観「陽イオン重合ーヨードニウム塩およびスルホニウム塩光反応開始剤」、

50

J. V. クリベロ、重合体科学における進歩 62、スプリングー出版、ベルリン ハイデルベルグ 1984 にまとめられている。スルホニウム塩化合物の酸形成機構に関する集中的な機構論的研究は、J. L. デクターおよび N. P. ハッカーにより、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティー 1990、112、6004~6015 に発表されている。

【0011】ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティー 73 (1951)、1967 頁には、ハロゲン化スルホニウムから酸化銀により水酸化スルホニウムを製造する試みが報告されている。これらの化合物は、室温でもすでにスルフィド臭を放って分解する不安定なオイルである。

【0012】ここで、驚くべきことに文献に記載されている水酸化トリフェニルスルホニウムの不安定性に関する報告は、これらの化合物の極性および非極性溶液中の溶液には当てはまらないことが分かった。

【0013】本発明者らはさらに、任意の水酸化スルホニウムを製造するための、金属イオンによる化合物の汚染を防止した方法を開発した。この方法は、本発明の放射感応性混合物を半導体技術に使用する上で極めて重要である。イオン交換クロマトグラフィーを極性または非極性溶離剤中で使用する。好ましい樹脂は、第四アンモニウム基を有するアンバーリスト型の樹脂である。原則的に、イオン交換樹脂は、塩基性対イオンを有する任意のテトラアルキルアンモニウム溶液により塩基性形に変換することができる。特に、水酸化テトラメチルアンモニウムが適している。溶離剤としては水、アルコール、テトラヒドロフランまたは非極性有機溶剤が好適である。特にメタノールまたはエタノールが好ましい。

【0014】水酸化スルホニウムの製造には、原則的に、対応するハロゲン化物を使用するが、他の陰イオン、例えば錯体の金属フッ化物、テトラフルオロホウ素酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩も可能である。スルホニウム塩は少量の溶離剤に溶解させ、交換体カラム上加える。溶離速度は、カラムの寸法および負荷によっても左右されるが、イオン交換クロマトグラフィーで強電解質を交換する場合よりも本質的に低い。というのは、カラムの理論的な基準に平衡調節するのに、化合物が溶離剤中に強く解離している場合よりも多くの時間を必要とするためである。

【0015】溶離体積中の塩基含有量は、滴定により測定し、理論的な値と一致している。0.1 n HCl を含む水/メタノール中の水酸化トリフェニルスルホニウムの滴定曲線は、pH=7 の領域で明らかな緩衝特性を示す。したがって、水酸化トリフェニルスルホニウムは溶液中で、予想された様な強電解質ではなく、両性分子である。

【0016】上記の方法により 99.8% の交換率が達成される。塩基性スルホニウム塩溶液の他の特性は、U

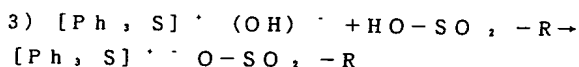
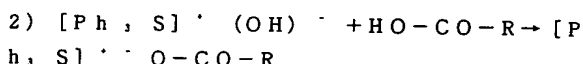
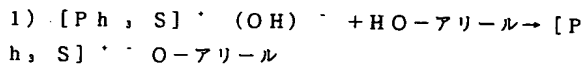
V 分光法により研究することができる。極大の位置および極大の吸光率は、使用した非塩基性スルホニウム塩と比較して変化していない。したがって、この陰イオンの、スルホニウム発色団の吸収特性に対する影響は少ない。

【0017】続いて、溶離剤は、減圧で蒸発させることにより、他の好適な溶剤で置き換えることができる。

【0018】この方法により、レジスト配合に好適な溶剤中の、特定水酸化スルホニウム濃度の溶液を得ることができる。

【0019】塩基含有量を様々な時間間隔で滴定することにより、溶液中の水酸化スルホニウムは一定であることが立証される。

【0020】すでに上に述べた様に、塩基性スルホニウム塩に関する本発明の方法は、水酸化物の製造に限定されるものではない。イオン交換クロマトグラフィーにより、その陰イオンがどの様な pK<sub>a</sub> 値を有するかに応じて、他の塩基性および非塩基性溶液も製造することができる。しかし、共役酸を単に加えるだけで、水酸化物からすべての他の塩基性および非塩基性化合物を特に簡単に得ることができる。



上記の方法を使用し、適切に準備したイオン交換カラムを使用することにより、あるいは水酸化物溶液を対応する共役酸で逆滴定することにより、任意の陰イオンを有するスルホニウム塩を非常に簡単に得ることができる。

【0021】上記の方法の技術的長所は、

- 1) 金属イオンを含まずに作業できること、
- 2) 分離した形では不安定であるスルホニウム塩を製造し、それを放射感応性混合物に使用できること、
- 3) 純粋な形では製造できないスルホニウム塩を製造し、それを放射感応性混合物に使用できることである。

【0022】塩基性水酸化スルホニウム溶液を製造するための本発明の方法は、エステル加水分解により酢酸スルホニウム溶液を特に簡単に製造する上で適している。酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGMEA) は、レジスト技術用の好ましい溶剤である。塩基性水酸化スルホニウム溶液の溶離剤を PGMEA で置き換えると、溶剤のエステル開裂が起こり、短時間で終了する。

【0023】塩基性陰イオンは、レジストマトリックス中でフェノール性結合剤と酸-塩基反応し、ポリフェノレート陰イオンになり、これが非露光区域中に拡散して行く酸を中和する。

【0024】驚くべきことに、酢酸塩の様な弱塩基性陰



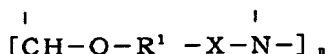
イオンまたは一般的なカルボン酸陰イオンも好適であり、非露光区域中に拡散して行く酸を緩衝し、アセター加水分解に触媒作用しない。

【0025】これによって酸溶像が安定化され、リソグラフィで解像力が向上し、停止時間安定性が高くなり、処理幅（露光寛容度）が増大する。

【0026】化学的に増幅して処理する放射感応性混合物に塩基性化合物を加えることは、その塩基が非露光区域中に拡散して行く酸のみならず、露光区域中にある酸も中和するので、それ自体矛盾している。しかし、溶解性に差を持たせるためには、酸が触媒性反応に必要である。

【0027】非光活性の塩基性添加剤と比較した、塩基性水酸化スルホニウムの技術的な長所は、それ自体が光活性であり、露光区域でそれ自体が中和することである。そのために、放射感応性を著しく失うことなく、大量の塩基をレジスト中に加えることが可能になる。

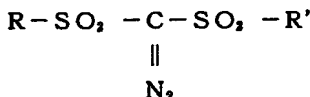
【0028】結合剤としては、フェノール性水酸基を含む結合剤が適しており、ポリ（ヒドロキシステレン）は、熱安定性が高く、耐エッチング剤性が良好で、248 nm領域におけるUV透明性が高いので、特に好適である。特に好適な結合剤は、ポリ（4-ヒドロキシステレン）

R<sup>3</sup>

（式中、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキレン基でよく、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を意味し、R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基またはアリール基を意味し、Xは基-CO-、-O-CO-またはNH-COの一つを意味し、nは1を超える整数を意味する。）の化合物が好適である。

【0031】化学的には、対応するアルデヒドのジメチルアセタールおよび対応するアルコール成分による酸触媒反応性アセタール交換により生じるポリ-N、O-アセタールが重要である。縮合度および分子量分布は、重合条件により調整される。

【0032】酸発生化合物としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ハロゲン化物、オルトキノンジアジド-スルホン酸エステルが好適である。上記のオニウム塩は、一般的にそれらの有機溶剤に可溶性の形で、多くはテトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩



（式中、R、R'は、互いに独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはヘテロアリール基を意味する。）のビススルホニルジアゾメタンが特に好適である。

【0035】特に、トリアリールスルホニウム-スルホン酸塩のようなスルホニウム-スルホン酸塩およびビス

ン）およびその、アルキル置換した4-ヒドロキシステレンとの共重合体である。特に、共重合体ポリ[4-ヒドロキシステレン-コ-4-ヒドロキシ-3-メチルステレン]およびポリ[4-ヒドロキシステレン-コ-4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルステレン]が好適である。モノマー比は10%～90%の間で変えることができるが、最適な溶解特性を得るためにはモノマー比2:1～1:2が特に好適であり、重合体マトリックスにとっては水性アルカリ現像剤に対するその溶解度が最も重要である。分子量M<sub>n</sub>は3000～100,000ダルトンでよいが、8000～30,000が好ましく、分散度は2以下である必要がある。

【0029】レジストマトリックスの親水性調整は、ポリ（4-ヒドロキシステレン）を他のフェノール性結合剤と混合することにより行う。PHSと混合するには、アルキル置換したポリビニルフェノール、特にポリ（4-ヒドロキシ-3-メチルステレン）またはノボラックも適している。

【0030】酸により開裂し得る結合を少なくとも一つ有する化合物としては、C-O-CまたはC-N-C結合を少なくとも一つの有する化合物が好ましくは用いられる。このようなものとしては、一般式V)

R<sup>2</sup>

V)

またはヘキサフルオロヒ素酸塩またはスルホン酸塩、例えばトリフルオロメチルスルホン酸塩またはヘキサフルオロプロピルスルホン酸塩として使用される。ハロゲン化合物の中では、トリクロロメチル基および/またはトリプロモメチル基により置換されたトリアジン、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、および2-ピロンが好ましい。その他に、ハロゲン化した、特に塩素化および臭素化芳香族化合物も酸発生剤として好適である。

【0033】スルホン酸を発生し、良好な熱安定性を有し、248 nm領域において有利な吸収特性を示す様な化合物が好ましい。

【0034】酸発生効率が高く、DUV領域における透明性が高いので、フェノール性スルホン酸エステル、ビススルホニルメタンまたは一般式VI)

VI)

（4-クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタンが適している。上記スルホニウム-スルホン酸塩は、たとえば、塩基性スルホニウム塩溶液にスルホン酸を加えることにより得ることができ、さらに具体的にはトリフェニルスルホニウム-スルホン酸塩等が挙げられる。ここで用いられるスルホン酸としては、たとえば、アルキルス

ルホンサン、部分的にフッ素化された、または全てフッ素化されたアルキルスルホン酸、アリースルホン酸、ハロゲン、アルキルまたはアルコキシ、ニトロ、シアノまたはハロゲンアルキル基により置換されたアリースルホン酸等が挙げられる。化合物c)の含有量は固体含有量の1~10重量%である。1種またはそれ以上の光活性化合物の混合物がレジスト中で有利な特性を有することがある。

【0036】成分a)~d)からなる本発明の混合物は有機溶剤に溶解させるが、その際、固体含有量を一般的に5~40重量%の範囲にする。溶剤としては、脂肪族ケトン、エーテルおよびエステルならびにそれらの任意の混合物が好ましい。特に好ましい溶剤は、1-メトキシ-2-プロパノールの様なアルキレングリコールモノアルキルエーテル、および1-メトキシ-2-プロパノールアセテート(PGMEA)の様なアルキレングリコールアルキルエーテルエステルである。

【0037】さらに、密着促進剤、架橋剤、着色剤および可塑剤の様な他の添加剤を加えることができる。

【0038】放射用酸発生剤を長波長UVから可視領域まで感応性にするために、所望により少量の増感剤を加えることもできる。これには、ビレンおよびベリレンの様な多環式芳香族化合物が好ましいが、増感剤として作用する染料を使用することもできる。

【0039】本発明の放射感応性混合物を含むフォトレジスト溶液は、一般的に0.1~5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5~1.5  $\mu\text{m}$ の層で、好適な基材、例えば表面酸化したシリコンウエハー上にスピンコーティングし、乾燥させ(例えば70~130℃の温度で)、好適な光源により、フォトマスクを通して画像を映す様に照射する。光源としては、特に波長200~300 nmの短波長UV放射(遠UV)が適している。特に好適な光源は、KrF(248 nm)のエキシマレーザーである。画像を映す様に照射した後、温度40~90℃で、180~300秒間焼付け処理(露光後焼付け)を行う。60℃で60秒間の焼付け処理が好ましい。フォトレジストは、好ましくは金属イオンを含まない、アルカリ性現像剤、たとえば、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で現像する。水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いる場合、濃度が1.0~4.0重量%のものが好ましい。解像度は0.5ミクロン未満の範囲にある。本発明の放射感応性混合物に必要な照射エネルギーは、一般的に5~100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。

【0040】現像したレジスト構造は、所望により後硬化させる。これは一般的にレジスト構造をホットプレート上で流動温度(Fliesstemperatur)未満の温度に加熱し、続いてキセノン-水銀蒸気ランプ(200~250 nm領域)で全面照射する。この後硬化により、レジスト構造が架橋し、一般的に200℃の温度まで耐流動性(Fliebsständigkeit)を有する様になる。

【0041】本発明の放射感応性混合物の好ましい用途は、集積回路または種々の電子部品の製造用レジスト材料である。その際、この混合物から製造された記録材料は、その後の工程におけるマスクとして使用できる。以下、例えば層支持体のエッチング、層支持体中へのイオン埋め込み、または金属の分離が行われる。その他、本発明の放射感応性混合物は平版印刷版の製造にも適している。

#### 水酸化トリフェニルスルホニウムのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液の

#### 10 製造方法

長さ55 cmで内径5 cmのカラムにアンバーリストA-26 700 gを塩化物形で充填する。この目的には、樹脂をメタノール中に分散させ、カラム中に流し込む。水酸化テトラメチルアンモニウムの0.54 n溶液3リットルにメタノール3リットルを加える。準備したカラムを、このアルカリ性溶液で水酸化物形に変換する。

【0042】pH値が中性になるまで、カラムを3リットルのメタノールで洗い流す。

20 【0043】臭化トリフェニルスルホニウム30 mmol(10.29 g)を少量のメタノールに溶解させ、カラム上加える。溶離速度は30 ml/hである。溶離は、電位差測定により、またはUV吸収により記録する。0.1 n HClで滴定することにより、塩基含有量を測定する。硝酸銀による臭素イオン検査は陰性である。含有量測定により、交換率は99.8%であることが分かった。メタノールを回転蒸発装置中で減圧で蒸発させ、続いて、最終的に水酸化トリフェニルスルホニウム(TPSH)の0.1 n PGMEA溶液が得られるまで、PGMEAで置き換える。

30 【0044】この新しく製造したTPSH溶液を放射感応性混合物の配合に使用する。この溶液の塩基含有量を24時間後に再検査し、滴定曲線は酢酸塩緩衝液を示す。TPSHは完全に酢酸トリフェニルスルホニウムに変換されている。

【0045】メタノールをプロピレングリコールモノメチルエーテルで置き換えても、溶液中のTPSH濃度は変化しない。

40 【0046】同じ方法により、水酸化トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムおよび水酸化トリ(4-クロロフェニル)スルホニウムの溶液を製造した。

【0047】

【実施例】以下に記載する実施例は下記の原料を使用した。

重合体A:

ポリ[4-ヒドロキシステレン-*co*-4-ヒドロキシ-3-メチルステレン](2:1共重合体)

$M_n = 14000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 7000 \text{ g/mol}$

光学密度(248 nm) = 0.18/ $\mu\text{m}$

50 ポリ-N,O-アセタールB:R, = n-プロピル

$R_1$  = エチレン

$R_2$  = アリール

$X = O-CO-$

$n : M_v = 2500 \text{ mol/g } M_v / M_n > 2.5$

光活性化化合物C: ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン

光活性化化合物D: ビス(4-クロロフェニルスルホニル)メタン

1.40重量部

0.70重量部

0.04重量部

8.00重量部

重合体A

ポリ-N, O-アセタールB

光活性化化合物C

PGMEA

この溶液を細孔径0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターで濾過し、密着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシリコンウエハー上に、1  $\mu\text{m}$  厚の膜層としてスピンコーティングした。このウエハーをホットプレート上で120℃で60秒間乾燥(軟焼付け)させ、続いて画像を映す様に構造化した。照射は、開口数0.37のキャノンエキシマステッパーにより、248 nm KrFエキシマレーザー照射で、様々な構造寸法を有するテストマスクを使用して行なった。照射およびそれに続く焼付け工程(露光後焼付けPEB)および現像の間の停止時間は重要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験では、他に指示がない限り、2分間未満に維持した。露光後焼付けは、標準的に60℃で60秒間行なった。照射

光活性化化合物E: トリフェニルスルホニウムトリフラート

溶剤: 1-メトキシ-2-プロピレングリコール-2-アセテート(PGMEA)

供試放射感応性混合物の構成は重量部で示す。 実施例1

~8

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

したウエハーの現像は、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム溶液(0.265 n)中に浸漬して行なった。平版印刷の結果は、達成された線および溝(線/空間構造)の1:1解像度により評価した。

【0048】停止時間試験では、照射とPEBとの間の時間を変化させ、PEBの直後に現像を行なった。結果は、得られた構造の、同じ線量で停止時間なしに得た構造幅に対する相対的な線幅損失(スリミング)により評価した。

【0049】これらの実施例を表にまとめる。ただし、表中のPACとは光活性化化合物を意味する。

【0050】

【表1】

実施例 番号	PAC 1 重量部	PAC 2 重量部	塩基性スルホニウム添加剤 PGMEA 中 0.1 mmol/g の溶液 として	総 PAC 濃度に 対するスルホ ニウムの濃度 mol/mol %	最高直線解像 度を得るため の 1:1 線量 mJ/cm <sup>2</sup> 最高直線解像 度 (μm)	露光と PEB 間 の 30 分間遅延 に対する線幅 の損失 %
1	C 2	なし	なし	なし	18 0.50	50
2	C 2	なし	水酸化トリフェニル スルホニウム	20	25 0.38	15
3	C 2	なし	水酸化トリフェニル スルホニウム	40	33 0.34	12
4	C 2	なし	水酸化トリフェニル スルホニウム	60	48 0.32	9
5	C 4	なし	水酸化トリフェニル スルホニウム	60	65 0.30	7
6	C 2	なし	水酸化トリ (メチル フェニル) スルホニウム	50	30 0.32	8
7	C 2	E 1	水酸化トリフェニル スルホニウム	50	25 0.30	8
8	C 2	D 2	水酸化トリフェニル スルホニウム	40	68 0.30	9

## 実施例 9

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造する。

2.00 重量部 フェノール性 OH 基を tert. -  
ブチルカルボニル基で 40% までエステル化したポリヒ  
ドロキシスチレン

0.05 重量部 光活性重合体 E

8.00 重量部 PGMEA

50% 0.1 mmol/g PGMEA 溶液とし  
ての T P S H (レジスト中の化合物 E の量に対して 50  
モル % 加える)

この溶液を細孔径 0.2 μm のフィルターで濾過し、密  
着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシ  
リコンウエハー上に、1 μm 厚の様な層としてスピン  
コーティングした。このウエハーをホットプレート上で

120℃で60秒間乾燥(軟焼付け)させ、続いて画像  
を映す様に構造化した。照射は、開口数 0.37 のキャ  
ノンエキシマステッパーにより、248 nm KrF エキシ  
マレーザー照射で、様々な構造寸法を有するテストマス  
クを使用して行なった。照射およびそれに続く焼付け工  
程(露光後焼付け PEB)および現像の間の停止時間は  
重要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験で  
は、他に指示がない限り、2分間未満に維持した。露光  
後焼付けは、標準的に 90℃で 60 秒間行なった。照射  
したウエハーの現像は、水酸化テトラメチルアンモニウ  
ム溶液(0.15 n)中に浸漬して行なった。前記実施  
例と同様にしてレジスト材料の解像度を評価した結果、  
同様に改良されていることがわかった。

## 50 実施例 10

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

2. 0 0 重量部 フェノール性OH基をシラノール基  
で40%までエーテル化したポリヒドロキシステレン  
0. 0 5 重量部 光活性重合体E  
8. 0 0 重量部 PGMEA  
5 0 % 0. 1 mmol/g PGMEA溶液とし  
てのTPSH (レジスト中の化合物Eの量に対して50  
モル%加える)

この溶液を細孔径0. 2  $\mu$  m のフィルターで濾過し、密  
着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシ  
リコンウエハー上に、1  $\mu$  m 厚の様な層としてスピン  
コーティングした。このウエハーをホットプレート上で  
120℃で60秒間乾燥(軟焼付け)させ、続いて画像  
を映す様に構造化した。照射は、開口数0. 37のキャ  
ノンエキシマステッパにより、248 nmKrFエキシ  
マレーザ照射で、様々な構造寸法を有するテストマス  
クを使用して行なった。照射およびそれに続く焼付け工  
程(露光後焼付けPEB)および現像の間の停止時間は  
重要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験で  
は、他に指示がない限り、2分間未満に維持する。露光  
後焼付けは、標準的に70℃で60秒間行なった。照射  
したウエハーの現像は、水酸化テトラメチルアンモニウ  
ム溶液(0. 15 n)中に浸漬して行なった。前記実施  
例と同様にしてレジスト材料の解像度を評価した結果、  
同様に改良されていることがわかった。

#### 実施例 1 1

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

2. 0 0 重量部 フェノール性OH基をテトラヒドロ  
ピラニル基で40%までエーテル化したポリヒドロキシ  
ステレン  
0. 0 5 重量部 光活性重合体E  
8. 0 0 重量部 PGMEA  
5 0 % 0. 1 mmol/g PGMEA溶液とし  
てのTPSH (レジスト中の化合物Eの量に対して50  
モル%加える)

この溶液を細孔径0. 2  $\mu$  m のフィルターで濾過し、密  
着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシ  
リコンウエハー上に、1  $\mu$  m 厚の様な層としてスピン  
コーティングした。このウエハーをホットプレート上で  
120℃で60秒間乾燥(軟焼付け)させ、続いて画像

を映す様に構造化した。照射は、開口数0. 37のキャ  
ノンエキシマステッパにより、248 nmKrFエキシ  
マレーザ照射で、様々な構造寸法を有するテストマス  
クを使用して行なった。照射およびそれに続く焼付け工  
程(露光後焼付けPEB)および現像の間の停止時間は  
重要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験で  
は、他に指示がない限り、2分間未満に維持した。露光  
後焼付けは、標準的に70℃で60秒間行なった。照射  
したウエハーの現像は、水酸化テトラメチルアンモニウ  
ム溶液(0. 15 n)中に浸漬して行なった。前記実施  
例と同様にしてレジスト材料の解像度を評価した結果、  
同様に改良されていることがわかった。

#### 実施例 1 2

下記の組成を有する放射感応性混合物を製造した。

2. 0 0 重量部 フェノール性OH基をtert-  
ブチルエステル基で40%までエーテル化したポリヒド  
ロキシステレン  
0. 0 5 重量部 光活性重合体E  
8. 0 0 重量部 PGMEA  
5 0 % 0. 1 mmol/g PGMEA溶液とし  
てのTPSH (レジスト中の化合物Eの量に対して50  
モル%加える)

この溶液を細孔径0. 2  $\mu$  m のフィルターで濾過し、密  
着促進剤としてヘキサメチルジシラザンで前処理したシ  
リコンウエハー上に、1  $\mu$  m 厚の様な層としてスピン  
コーティングした。このウエハーをホットプレート上で  
120℃で60秒間乾燥(軟焼付け)させ、続いて画像  
を映す様に構造化した。照射は、開口数0. 37のキャ  
ノンエキシマステッパにより、248 nmKrFエキシ  
マレーザ照射で、様々な構造寸法を有するテストマス  
クを使用して行なった。照射およびそれに続く焼付け工  
程(露光後焼付けPEB)および現像の間の停止時間は  
重要なプロセスパラメータであり、これらの照射実験で  
は、他に指示がない限り、2分間未満に維持した。露光  
後焼付けは、標準的に90℃で60秒間行なった。照射  
したウエハーの現像は、水酸化テトラメチルアンモニウ  
ム溶液(0. 15 n)中に浸漬して行なう。前記実施例と  
同様にしてレジスト材料の解像度を評価した結果、同様  
に改良されていることがわかった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 木 下 義 章

埼玉県狭山市新狭山2丁目 18-22 201号

(72)発明者 末 廣 なつみ

埼玉県川越市中原町2の 10の10 山崎ビル  
306号

(72)発明者 ムニラチュナ、パドマナバン  
埼玉県所沢市大字北秋津 876の2 所沢コ  
ーポラスC棟 403号  
(72)発明者 岡 崎 博  
埼玉県川越市連雀町 22-1-909

(72)発明者 遠 藤 元  
埼玉県川越市小仙波町 5-7-30  
(72)発明者 ラルフ、ダメル  
アメリカ合衆国ロードアイランド州、コン  
ペントリー、ウッド、エステーツ、ウッ  
ド、コープ、ドライブ、 70